



دانشگاه گیلان

مجله پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد نوزدهم، شماره سوم، ۱۳۹۱

<http://jwfst.gau.ac.ir>

ارزیابی مقایسه‌ای میان خواص بلورشدگی، حرارتی و مورفولوژیکی الیاف خمیر سودا آنتراکینون پوست و ساقه کنف

ابوالقاسم خزاعیان^۱، مهدی جنوبی^۲، *الیاس افرا^۳ و محسن ضیایی^۴

^۱دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲دانشجوی دکتری،
انسیتوی تحقیقات فرآورده‌های جنگلی تروپیکال، دانشگاه UPM مالزی، ^۳استادیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،
دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۴دانشجوی دکتری، دانشکده علوم جنگل، دانشگاه UPM مالزی
تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۲؛ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۱۲

چکیده

در این پژوهش خواص الیاف پوست و ساقه کنف با هدف ارزیابی پتانسیل آن‌ها در تقویت خواص مکانیکی چندسازه‌های پلیمری و امکان استخراج سلولز از این الیاف در دست‌یابی به کاربردهای موردنظر مانند تولید ریزساختارهای سلولزی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا خمیر سودا-آنتراکینون پوست و ساقه کنف تهیه شد. برای دست‌یابی به الیافی با نسبت سلولز بیش‌تر و درصد لیگنین کم‌تر از یک روش رنگ‌بری سه‌مرحله‌ای (DEpD) استفاده شد. ساختار مورفولوژیکی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (ESEM) مشاهده گردید که قطر الیاف، تحت تأثیر تیمار شیمیایی به شدت کاهش یافت. مطالعه ترکیب شیمیایی الیاف نشان‌دهنده افزایش قابل‌ملاحظه میزان سلولز در الیاف تیمار (شیمیایی) شده در مقایسه با میزان سلولز در الیاف تیمار نشده بود. نتایج آنالیز الیاف با استفاده از اشعه مادون قرمز (FTIR) بیانگر کاهش شدید مقدار لیگنین و همی‌سلولز موجود در الیاف پوست و ساقه کنف در طی فرآیند خمیرسازی و رنگ‌بری بوده، به طوری که در پایان مرحله رنگ‌بری، تقریباً کل لیگنین موجود از الیاف خارج شد. نتایج به‌دست آمده از آنالیز حرارتی الیاف نشان داد که الیاف تیمار شده نسبت به الیاف تیمار نشده از مقاومت بیش‌تری در مقابل افزایش دما برخوردارند. از مقایسه نتایج استنباط می‌گردد که الیاف به‌دست آمده از پوست کنف در هر دو حالت تیمار شده و تیمار نشده، در مقایسه با الیاف به‌دست آمده از ساقه کنف از پایداری بهتری برخوردارند. در نهایت آنالیز الیاف با استفاده از اشعه ایکس نشان داد که تیمار شیمیایی

* مسئول مکاتبه: elyasaфра@yahoo.com

منجر به افزایش درصد بلورشدگی الیاف گردید. لازم به ذکر است که الیاف رنگ‌بری شده پوست کنف دارای بیش‌ترین درصد بلورشدگی در مقایسه با الیاف ساقه و دیگر مواد بررسی شده بودند. نتایج این پژوهش بیانگر قابلیت این گیاه در تولید الیافی مناسب در تقویت چندسازه پلیمری و با قابلیت اعمال فرایندهای مناسب در تولید ریزساختارهای سلولزی می‌باشد. همچنین، در تمام آزمون‌ها پوست کنف نتایج بهتری را در مقایسه با ساقه آن از خود نشان داده است.

واژه‌های کلیدی: کنف، سودا- آنتراکینون، رنگ‌بری، بلورشدگی، ریخت‌شناسی

مقدمه

روند رو به گسترش زندگی صنعتی، تهدیدهایی مانند برداشت‌های غیرعلمی و فراطرفیتی چوب از جنگل‌ها و بالاخره غفلت از احیا متوازن منابع جنگلی منجر به کاهش حجم ذخایر چوبی قابل برداشت و در نتیجه صعود ممتد قیمت‌های جهانی چوب شده است. بر همین اساس، در طی چند دهه اخیر استفاده از منابع لیگنوسلولزی غیرچوبی به‌عنوان منابع جایگزین برای تامین سلولز، به‌شدت مورد توجه صنایع و مراکز پژوهشی قرار گرفته است (موهاتی و همکاران، ۲۰۰۲). در همین حال طی سالیان اخیر استفاده از الیاف سلولزی غیرچوبی به‌عنوان مواد تقویت‌کننده ترکیبات پلیمری- به سبب برخورداری از برتری‌هایی مانند وزن مخصوص کم، تجزیه‌پذیر بودن، قابلیت تجدیدشوندگی، مقاومت‌های مکانیکی مناسب و همچنین فراوانی بیش‌تر در مقایسه با الیاف مصنوعی مانند کربن و شیشه- از رشد چشم‌گیری برخوردار شده است (اکسمان، ۲۰۰۰؛ اوچی، ۲۰۰۸).

در میان انواع مختلف گیاهان سلولزی غیرچوبی، کنف از جمله گیاهان سلولزی تندرشدی محسوب می‌شود که از قابلیت‌های مناسبی به‌عنوان ماده جایگزین چوب برخوردار است. کنف گیاهی یک‌ساله است که قابلیت رویش در مناطق گرمسیری و نیمه‌گرمسیری را دارد. ساقه کنف مشتمل بر دو قسمت عمده پوست و مغز است به این ترتیب که ۴۰-۳۵ از کل حجم ساقه آن از پوست و ۶۵-۶۰ درصد آن از مغز تشکیل شده است (نوکوس و همکاران، ۲۰۰۶). استفاده از کنف برای تولید انواع زیرانداز و نیز استفاده از آن در صنایع نساجی از جمله موارد مصرف سنتی کنف در مناطق به‌طور عمده استوایی محسوب می‌شوند. امروزه به سبب نگرانی‌های موجود نسبت به کمبود منابع چوبی و نیز مسایل زیست‌محیطی، استفاده از الیاف این گیاه در صنایع پلیمری و سلولزی مورد توجه مراکز تحقیقاتی قرار گرفته است (لیو و همکاران، ۲۰۰۷؛ موهاد ادیروزی و همکاران، ۲۰۰۷).

از آنجا که خواص مکانیکی و حرارتی الیاف سلولزی اهمیت بسیار زیادی در استفاده از این الیاف برای تولید انواع فرآورده‌های صنعتی دارد و این خواص به نوبه خود وابستگی شدیدی به نسبت سلولز موجود در الیاف دارد، دستیابی به حداکثر نسبت سلولز در الیاف استحصال شده از کنف از عمده‌ترین محورهای مطالعه بر روی الیاف این گیاه محسوب می‌شود. به‌عنوان مثال دمای پردازش عمده ترکیبات پلیمری، درجه حرارت بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است که معمولاً الیاف سلولزی در این دما با تخریب ناشی از حرارت مواجه می‌شوند. از سویی دیگر با افزایش دما نسبت بلورشدگی الیاف سلولزی دست‌خوش تغییراتی می‌شود که به‌طور عمده منجر به کاهش موارد مصرف این الیاف شده و دامنه کاربرد الیاف سلولزی را محدود می‌کند. به این ترتیب بررسی شیوه‌ها و روش‌هایی که بتواند باعث افزایش و بهبود خواص حرارتی و بلورشدگی این الیاف شود، مورد توجه محققان بوده است، چرا که با بهبود این ویژگی‌ها دامنه استفاده از این الیاف در صنایع مختلف گسترش خواهد یافت (هاجالیگول و همکاران، ۲۰۰۱).

عمده هدف این پژوهش مطالعه دقیق اثر روش شیمیایی سودا-آنتراکینون بر روی خواص حرارتی، مورفولوژیکی و بلورشدگی الیاف به‌دست آمده از پوست و ساقه (مخلوط پوست و مغز) کنف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، آزمون‌های حرارتی، سنجش با اشعه مادون قرمز و آزمون پراش اشعه ایکس انجام گرفت (گریسیا و همکاران، ۲۰۰۸؛ تسرکی و همکاران، ۲۰۰۵؛ آلمدر و همکاران، ۲۰۰۷؛ ترودس و همکاران، ۲۰۰۸؛ ونگ و همکاران، ۲۰۰۷). اعتقاد بر این است که استفاده از سودا-آنتراکینون برای انجام تیمار شیمیایی منجر به خروج هرچه بیشتر و سریع‌تر لیگنین شده و در اثر کاهش مدت زمان پخت، آسیب کم‌تری به زنجیره‌های سلولزی موجود در دیواره الیاف وارد می‌شود.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده: پوست^۱ و ساقه^۲ (مخلوط الیاف پوست و مغز^۳) کنف؛ کنف خام با همکاری موسسه تحقیقات جنگل و فرآورده‌های جنگلی گرمسیری از منابع داخلی مالزی تهیه شد. در این پژوهش واریته LTN.36 از گونه کنف مورد استفاده قرار گرفت.

-
- 1- Bast
 - 2- Stalk
 - 3- Core

هیدروکسید سدیم (NaOH): با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شده و برای تهیه خمیر سودا- آنتراکینون و همچنین استخراج ترکیبات شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش از آنتراکینون، با خلوص ۹۸ درصد؛ سدیم کلراید (Na_2ClO_2)، با خلوص ۸۰ درصد؛ پروکساید (H_2O_2)، با خلوص ۹۵ درصد؛ اسید استیک (CH_3COOH)، با خلوص ۹۹ درصد نیز استفاده شده است.

روش آزمایش: هدف این پژوهش مقایسه خواص الیاف خام ساقه و پوست کنف (قبل از عملیات خمیرسازی و رنگ‌بری) و الیاف تیمار شده ساقه و پوست (پس از خمیرسازی و رنگ‌بری) بوده است. تهیه خمیر شیمیایی: به منظور بررسی جداگانه خواص الیاف پوست و الیاف ساقه (مخلوط الیاف پوست و مغز) کنف، مقدار مناسبی از پوست خالص کنف (با جداسازی مغز از قطعات ساقه) و مقدار مناسب از قطعات خرد شده ساقه کنف با طول ۲-۳ سانتی‌متر (بدون جداسازی مغز از قطعات ساقه) تهیه گردید. سپس قطعات پوست و ساقه (۱۵۰ گرم بر مبنای وزن خشک) به صورت جداگانه در درون دیگ پخت آزمایشگاهی مدل MK.USA با حجم ۳۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. شرایط پخت الیاف و فرآیند تهیه خمیر بر پایه روش سودا- آنتراکینون در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط خمیرسازی سودا- آنتراکینون.

۱۵ درصد	هیدروکسید سدیم
۰/۱ درصد	آنتراکینون
۷:۱	نسبت مایع پخت به ماده خشک لیفی
۱۶۰ درجه سانتی‌گراد	حداکثر دمای پخت
۴۵ دقیقه	مدت زمان پخت، تحت دمای حداکثر

عملیات رنگ‌بری: به منظور افزایش درصد سلولز الیاف به دست آمده از خمیر شیمیایی بر پایه فرآیند سودا- آنتراکینون از یک فرآیند رنگ‌بری سه مرحله‌ای DEpD استفاده شد. مراحل سه‌گانه استفاده شده در این فرآیند به شرح زیر انجام شد:

در مرحله اول (D_1) از ۲ درصد سدیم کلراید (نسبت به وزن خشک خمیر) و ۳ درصد اسید استیک برای انجام عملیات رنگ‌بری استفاده شد. زمان واکنش ۳ ساعت، درصد خشکی خمیر ۱۰ درصد و دمای لازم برای انجام واکنش ۷۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

در مرحله دوم (Ep) ۱/۵ درصد هیدروکسید سدیم و ۱ درصد پروکسید هیدروژن (براساس وزن خشک خمیر) به خمیر به دست آمده از مرحله قبل افزوده شد. در این مرحله زمان لازم برای انجام واکنش ۱/۵ ساعت، درصد خشکی خمیر ۱۰ درصد و دمای لازم برای واکنش ۷۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

در مرحله سوم (D_3) از فرآیند رنگ‌بری سه مرحله‌ای دوباره از سدیم کلراید و اسید استیک استفاده شد، با این تفاوت که در این مرحله بعد از محاسبه وزن خشک خمیر، مقدار سدیم کلراید ۱/۲۵ درصد بود، در حالی که استفاده از اسید استیک همانند مرحله اول به میزان ۳ درصد وزن خشک الیاف بود.

بررسی خواص الیاف

بررسی الیاف با میکروسکوپ الکترونی و اشعه مادون قرمز: بررسی کیفیت اثر هر مرحله تیمار بر روی مورفولوژی و ساختار الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی پوششی مدل Philips XLC. مورد مطالعه قرار گرفت. برای عکس‌برداری از یک ولتاژ دقیق ۲۰ کیلووات استفاده شد. تمامی نمونه‌ها با یک لایه نازک از طلا پوشیده شد و برای تعیین قطر دقیق الیاف بعد از هر مرحله تیمار، ۱۵۰ عدد فیبر اندازه‌گیری شد.

ترکیبات شیمیایی الیاف: ترکیبات شیمیایی الیاف پوست و ساقه کنف بعد از هر مرحله تیمار مورد ارزیابی قرار گرفت. به این ترتیب که ترکیبات شیمیایی الیاف خام و الیاف به دست آمده از خمیر رنگ‌بری شده اندازه‌گیری شد. برای این منظور، میزان سلولز موجود در الیاف براساس استاندارد شماره ۹۳ T ۲۰۳ om تاپی^۱، درصد همی سلولز با روش وایز و مورفی (۱۹۴۶) و میزان لیگنین براساس استاندارد شماره ۸۸ T ۲۲۲ om تاپی اندازه‌گیری شد. برای بررسی تغییرات در گروه‌های فعال موجود در الیاف، بعد از هر مرحله تیمار، از آنالیز اشعه مادون قرمز (FTIR)^۲ استفاده شد. این آنالیز در محدوده طول موج ۴۰۰۰-۵۰۰ سانتی‌متر انجام شد.

ویژگی‌های کریستالینی الیاف با دستگاه پراش اشعه ایکس: برای بررسی ساختار کریستالینی و نیز درصد بلورشدگی الیاف، یک دستگاه اشعه ایکس از مدل Philips PW ۳۰۴۰/۶۰ مورد استفاده قرار گرفت. میزان طول موج در محدوده ۵-۵۰ درجه قرار داشت و برای تعیین درصد بلورشدگی سلولز موجود در الیاف از روش سگال و همکاران (۱۹۵۹) استفاده شد.

1- TAPPI

2- Fourier Transform Infrared

آنالیز حرارتی (TGA)^۱: آنالیز حرارتی الیاف با هدف تعیین میزان تخریب الیاف بعد از هر مرحله تیمار مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی میزان پایداری حرارتی الیاف، از یک دستگاه تولدومتر مدل TGA/SDTA 851 تحت شرایط حرارت خطی استفاده شد. این آنالیز در محیط نیتروژن، در دامنه حرارتی ۲۵-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و نرخ افزایش حرارت به میزان ۱۰ درجه در هر دقیقه انجام شد.

نتایج و بحث

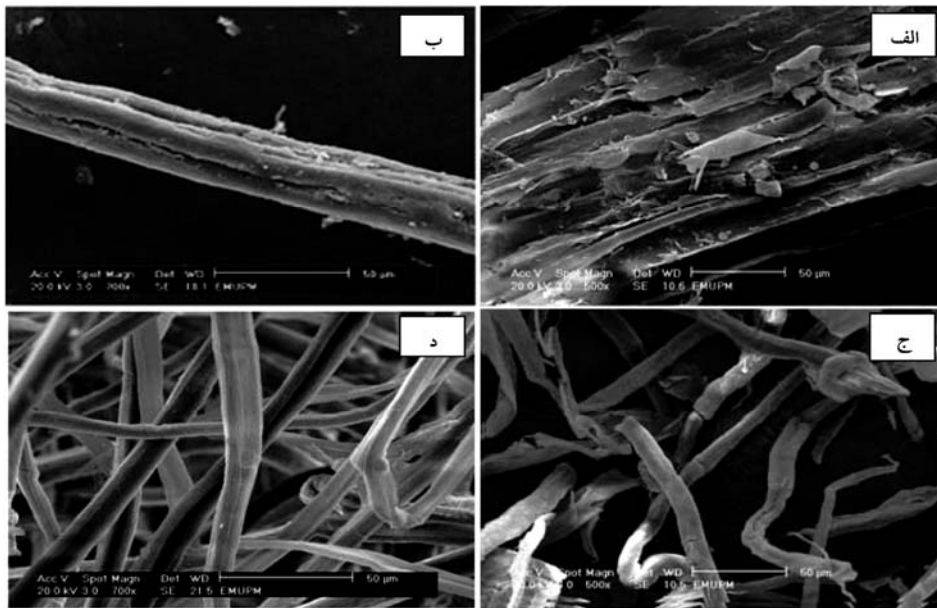
همان‌گونه که براساس منابع موجود و استدلال‌های علمی انتظار می‌رفت، در طی فرآیند تهیه خمیر سودا-آنتراکینون، ترکیب مایع پخت باعث خروج لیگنین از دیواره سلولی الیاف شده است. از طرفی به کارگیری فرآیند سه مرحله‌ای رنگ‌بری که با هدف حفظ هرچه بیشتر میزان سلولز در الیاف و خروج حداکثری لیگنین و همی سلولز صورت گرفت. نتایج به دست آمده از آنالیز ترکیبات شیمیایی نشان‌دهنده خروج حجم عمده لیگنین و کاهش چشم‌گیر میزان همی سلولز بعد از انجام فرآیند رنگ‌بری بوده است، به این ترتیب که میزان لیگنین و همی سلولز در الیاف به دست آمده از پوست کنف پس از انجام فرآیند رنگ‌بری به ترتیب از ۱۲/۷ و ۱۷/۶ درصد به ۰/۵ و ۵/۲ درصد کاهش یافت. در عین حال آنالیز ترکیبات شیمیایی الیاف به دست آمده از ساقه کنف نیز نشان داد که میزان لیگنین و همی سلولز پس از انجام فرآیند رنگ‌بری به ترتیب از ۱۷/۵ و ۲۲ درصد به حدود ۱ و ۶ درصد کاهش یافت. نتایج به دست آمده از آنالیز ترکیبات شیمیایی الیاف پوست و ساقه کنف بعد از انجام تیمار شیمیایی (مجموع فرآیند پخت و رنگ‌بری) در جدول ۲ ارائه گردیده است.

آنالیز نتایج به دست آمده از ترکیبات شیمیایی خمیر رنگ‌بری شده به دست آمده از الیاف پوست و ساقه کنف در مقایسه با الیاف کنف خام، نشان می‌دهد که فرآیند قلیایی برای تهیه خمیر و به پیروی آن استفاده از فرآیندهای رنگ‌بری، باعث هیدرولیز و شکستن ساختار لیگنین و تا حدودی همی سلولزهای موجود در الیاف کنف شده که این مسأله در نهایت منجر به افزایش نسبت سلولز موجود در الیاف می‌شود. نتایج بالا نشان‌دهنده این مسأله است که با استفاده از عملیات پخت و رنگ‌بری مورد بحث می‌توان مقدار لیگنین و همی سلولز موجود در دیواره سلولی را که به عنوان یک عامل متصل‌کننده اجزاء دیواره سلولی نقش بازی می‌کنند کاهش داد که نتیجه این امر جداسازی و استخراج الیاف مجزای موجود در پوست و ساقه خواهد بود. شایان ذکر است که بررسی‌های

میکروسکوپی صورت گرفته در این تحقیق به خوبی درستی موارد بالا را اثبات نمود. در نتیجه می توان از این روش در تولید نانوبلور سلولز (که به درصد سلولز بالاتر از ۹۰ درصد نیاز است) استفاده نمود. ویژگی های مورفولوژیکی الیاف کنف تیمار شده و تیمار نشده: چگونگی تغییر ساختار الیاف پوست و ساقه کنف در طی فرآیند تولید خمیر و عملیات رنگبری در شکل ۱ ارایه شده است.

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی موجود در الیاف پوست و ساقه کنف قبل و بعد از تیمار براساس درصد نسبت به ماده اولیه عاری از مواد استخراجی.

مواد	سلولز (درصد)	همی سلولزها (درصد)	لیگنین (درصد)	مواد استخراجی (درصد)	خاکستر (درصد)
الیاف پوست کنف (خام)	۶۳/۵ ± ۰/۵	۱۷/۶ ± ۱/۴	۱۲/۷ ± ۱/۵	۴/۰ ± ۱/۰	۲/۲ ± ۰/۸
الیاف ساقه کنف (خام)	۵۸/۰ ± ۱/۰	۲۲/۰ ± ۱/۰	۱۷/۵ ± ۱/۳	۱/۷ ± ۰/۲	۲/۴ ± ۰/۴
الیاف پوست کنف (تیمار شده)	۹۲/۰ ± ۱/۴	۵/۲ ± ۰/۶	۰/۵ ± ۰/۴	۰/۵ ± ۰/۳	-
الیاف ساقه کنف (تیمار شده)	۹۱/۰ ± ۱/۰	۶/۰ ± ۱/۸	۱/۰ ± ۰/۰	۱/۰ ± ۰/۵	-

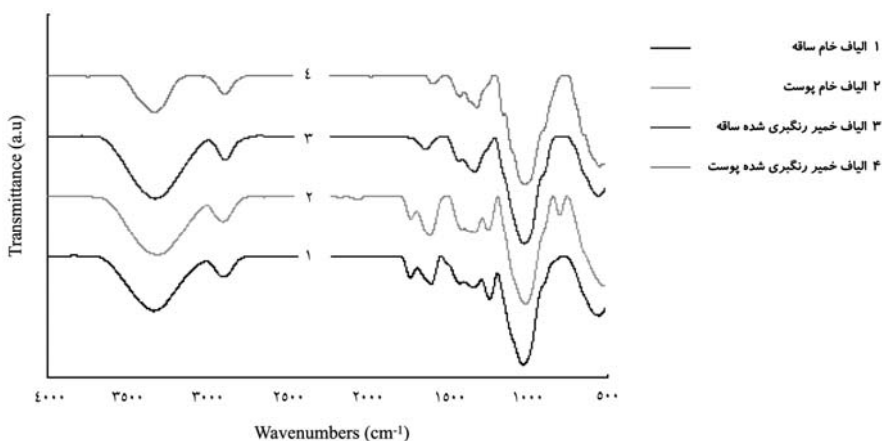


شکل ۱- اشکال میکروسکوپی مربوط به ساختار الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از تیمار شیمیایی.

الف) الیاف ساقه کنف قبل از تیمار، ب) الیاف پوست کنف قبل از تیمار، ج) الیاف ساقه کنف بعد از رنگبری و د) الیاف پوست کنف بعد از رنگبری.

همان‌گونه که در شکل ۱- الف و ۱- ب مشاهده می‌شود، الیاف کنف اولیه در هر دو حالت پوست (خالص) و ساقه (ترکیب پوست و مغز) شامل مجموعه‌ای از دسته‌های الیاف هستند که با کمک لیگنین به هم چسبیده‌اند، و هر کدام از این دسته‌ها نیز به نوبه خود متشکل از الیاف منفردی هستند که به وسیله لیگنین به یکدیگر متصل شده‌اند. بررسی تصاویر به دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی نشان‌دهنده قطر زیاد الیاف پوست و ساقه کنف تیمار نشده (خام) در مقایسه با الیاف به دست آمده از خمیر رنگ‌بری شده است، به طوری که قطر الیاف قبل از تیمار در محدوده ۸۰-۲۰ میکرومتر و قطر الیاف به دست آمده از خمیر رنگ‌بری شده در محدوده ۱۵-۲ میکرومتر قرار داشت. بررسی تصاویر مربوط به شکل ۱- ج و ۱- د نشان داد که قطر الیاف به دست آمده از خمیر رنگ‌بری شده به دست آمده از پوست و ساقه کنف در مقایسه با الیاف تیمار نشده، به شدت کاهش یافته است. بدیهی است که این کاهش قطر با خروج لیگنین و همی سلولز از بافت سلولی کنف در طول فرآیندهای خمیرسازی و رنگ‌بری الیاف ارتباطی مستقیم دارد که در نهایت منجر به استحصال الیاف مجزا با قطر بسیار کم می‌شود. از طرفی همان‌گونه که در شکل ۱- الف و ۱- ب مشاهده می‌شود، سطح الیاف پوست و ساقه کنف تیمار نشده با برخی ناخالصی‌ها پوشیده شده، در حالی که این الیاف پس از انجام تیمارهای شیمیایی خمیرسازی و رنگ‌بری، از سطوحی کاملاً صاف و صیقلی برخوردار هستند. منشأ ناخالصی‌های موجود در سطح الیاف تیمار نشده شامل همی سلولز، لیگنین، پکتین و نیز ذرات صمغی (مواد استخراجی) موجود در الیاف خام کنف می‌باشند.

آنالیز الیاف با استفاده از اشعه مادون قرمز (FTIR): هدف اصلی در استفاده از تکنیک آنالیز الیاف با اشعه مادون قرمز، اندازه‌گیری و بررسی تغییرات صورت گرفته در ترکیبات شیمیایی الیاف لیگنوسلولزی است که تحت تأثیر تیمارهای شیمیایی قرار گرفته‌اند. نتایج به دست آمده از بررسی ترکیبات شیمیایی الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از انجام تیمارهای شیمیایی در شکل ۲ ارایه شده است.



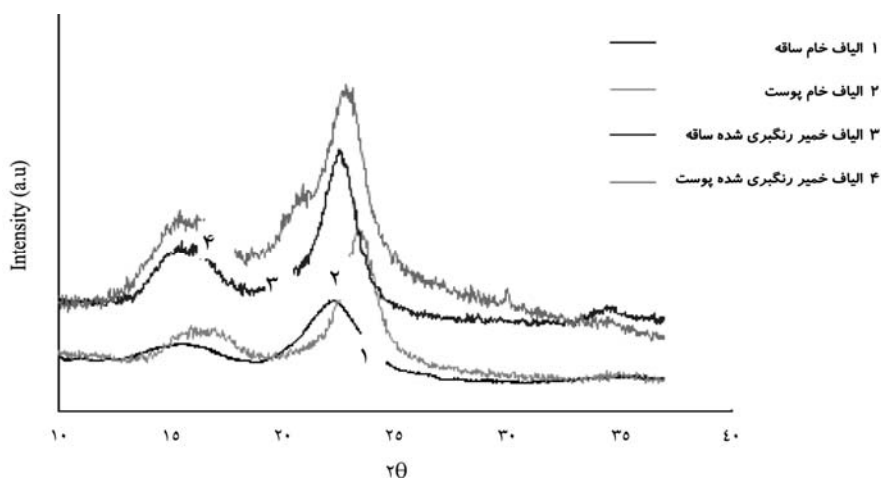
شکل ۲- نتایج به دست آمده از بررسی الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از تیمار شیمیایی با استفاده از اشعه مادون قرمز.

همان گونه که در شکل ۲ قابل مشاهده است، تمامی نمونه‌ها دارای یک پیک پهن در ناحیه ۳۴۰۰ یک بر سانتی متر هستند که مربوط به گروه‌های OH آزاد در مولکول‌های سلولز است. این گروه‌های OH دارای پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی هستند (ترودس و همکاران، ۲۰۰۸) و این در حالی است که تمامی نمونه‌ها نشان‌دهنده گروه‌های C-H به صورت پیک‌هایی در محدوده ۲۹۰۰-۲۸۰۰ یک بر سانتی متر هستند (نوکوس و همکاران، ۲۰۰۶).

از سوی دیگر، پیک‌های واقع شده در ناحیه ۱۷۳۵-۱۷۳۰ یک بر سانتی متر در الیاف تیمار نشده پوست و ساقه کنف مربوط به پیوندهای C=O گروه‌های استیل موجود در همی سلولزها (گریسیا و همکاران، ۲۰۰۸) و یا پیوندهای استری موجود در گروه‌های کربوکسیلی- فلوریکی یا P- کوماریک اسیدی لیگنین یا همی سلولز است (تسرکی و همکاران، ۲۰۰۵؛ آلمدر و همکاران، ۲۰۰۷).

بررسی‌ها نشان داد که این پیک‌ها در الیاف رنگ‌بری شده به دست آمده از پوست و ساقه کنف به طور کامل ناپدید شده‌اند، که این مسأله ناشی از خروج لیگنین و همچنین بخش عمده‌ای از همی سلولزها در طی فرآیند تیمارهای شیمیایی است. علاوه بر این، در الیاف خام پوست و ساقه کنف پیک‌های در محدوده ۱۲۴۵-۱۲۴۰ یک بر سانتی متر وجود دارند که مربوط به پیوندهای C-O موجود در گروه‌های آریل لیگنین هستند (ترودس و همکاران، ۲۰۰۸). نبود این پیک‌ها در الیاف تیمار شده به دست آمده از پوست و ساقه کنف نیز نشان‌دهنده خروج لیگنین در هنگام انجام تیمارهای شیمیایی است.

آزمایش با استفاده از اشعه ایکس: بلورشدگی معمولاً به صورت ضریبی از نواحی کریستالی نسبت به کل نواحی بلوری و بی‌شکل موجود در سلولز بیان می‌شود (آلمدر و همکاران، ۲۰۰۷). پژوهش‌های قبلی اثبات نموده که با اعمال تیمارهای شیمیایی و مکانیکی مختلف بر روی الیاف سلولزی، مقادیر سلولز، درصد بلورشدگی، ابعاد بلورها و نیز درصد مناطق بی‌شکل موجود در سلولز دست‌خوش تغییر می‌شوند. اعتقاد بر این است که مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام تیمار شیمیایی بر روی الیاف سلولزی، ابتدا با مناطق بی‌شکل و سپس با نواحی کریستالی واکنش انجام می‌دهند و اگر مدت زمان تیمار افزایش پیدا کند این واکنش‌ها می‌توانند به درون نواحی کریستالی نیز نفوذ پیدا کنند (ونگ و همکاران، ۲۰۰۷؛ ترودس و همکاران، ۲۰۰۸). نتایج به دست آمده از آنالیز الیاف تیمار نشده و تیمار شده پوست و ساقه کنف، با استفاده از اشعه ایکس در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳- بررسی ساختار کریستالینی الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از تیمار شیمیایی.

براساس نتایج ارائه داده شده در شکل ۳، تمامی نمونه‌ها دارای ساختار کریستالینی مطابق با سلولز I هستند. این موضوع نشان می‌دهد که تیمارهای شیمیایی به کار گرفته شده، تغییری در ساختار سلولزی الیاف ایجاد نکرده‌اند.

درصد بلورشدگی برای الیاف تیمار نشده پوست و ساقه کنف به ترتیب برابر با ۴۸ و ۴۳ درصد بود، در حالی که مقادیر درصد بلورشدگی برای الیاف رنگ‌بری شده پوست و ساقه کنف به ترتیب ۷۹ و ۵۵ درصد بود.

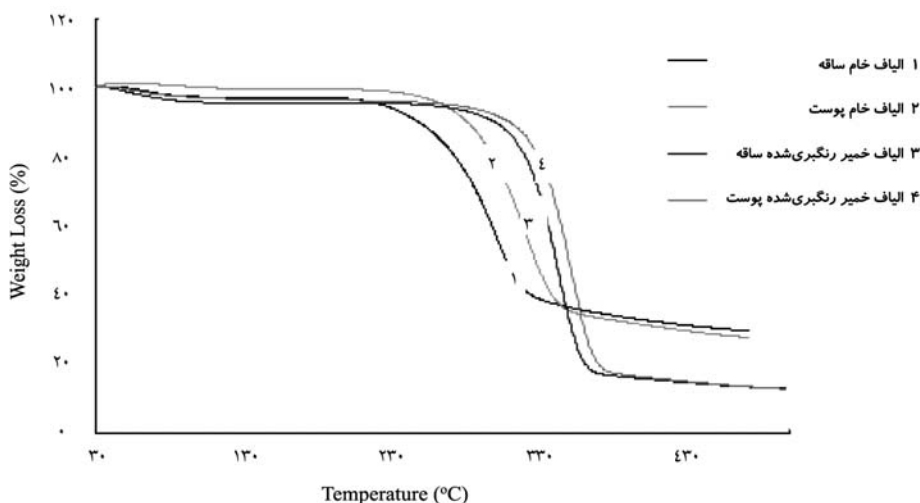
نتایج به دست آمده به خوبی بیانگر کاهش منطقه آمورف و سلولز با درجه بلورشدگی کم و در نتیجه افزایش درصد بلورشدگی برای الیاف رنگ‌بری شده پوست و ساقه کنف در مقایسه با الیاف تیمار نشده است. این افزایش درصد بلورشدگی را می‌توان ناشی از خروج لیگنین و همی سلولز در طی تیمارهای شیمیایی اعمال شده بر الیاف دانست (آلمدر و سایرین، ۲۰۰۷). به عبارت دیگر همی سلولز و لیگنین که دارای ساختاری بی‌شکل و آمورف هستند، در طی فرآیندهای شیمیایی از ساختار الیاف خارج می‌شوند که این مسأله در نهایت منجر به افزایش مناطق کریستالینی موجود در الیاف پس از انجام تیمار شیمیایی می‌شود.

لازم به یادآوری است که مقایسه نتایج به دست آمده از بررسی الیاف با استفاده از اشعه ایکس، با نتایج موجود در جدول ۳ که به آنالیز ترکیبات شیمیایی الیاف تیمار شده و تیمار نشده اختصاص یافته، به خوبی درستی نتایج به دست آمده از بررسی‌های صورت گرفته با اشعه ایکس را اثبات می‌کند.

و بالاخره جمع‌بندی تمامی نتایج به دست آمده از بررسی‌های صورت گرفته نشان‌دهنده این مسأله است که الیاف خمیر رنگ‌بری شده به دست آمده از پوست و ساقه کنف از درصد بلورشدگی بالاتری نسبت به الیاف تیمار نشده برخوردار هستند که این ویژگی بیانگر پتانسیل بالاتر الیاف به دست آمده از فرآیندهای شیمیایی برای بهبود خواص مکانیکی کمپوزیت‌های پلیمری است. بر همین اساس بدیهی است که استفاده از الیاف به دست آمده از خمیر رنگ‌بری شده به عنوان عامل تقویت‌کننده کمپوزیت‌های پلیمری نتایج مطلوب‌تری را به دست خواهد داد. البته باید به این نکته نیز توجه کرد که بلورشدگی الیاف پوست کنف در هر دو حالت قبل و بعد از تیمار، از الیاف ساقه کنف بالاتر است.

آنالیز حرارتی: آنالیز حرارتی تکنیکی است که با استفاده از آن می‌توان میزان تخریب حرارتی در الیاف لیگنوسلولزی و نیز میزان مقاومت این الیاف در برابر حرارت را ارزیابی و بررسی نمود. نتایج به دست آمده از پژوهش‌های گذشته این اصل را اثبات نموده که رفتار حرارتی الیاف لیگنوسلولزی وابستگی کاملی به درصد بلورشدگی، ساختار و ترکیبات شیمیایی این الیاف دارد (فیشر و همکاران، ۲۰۰۲). در عین حال باید توجه داشت که هر تیمار شیمیایی و یا مکانیکی که توانایی افزایش پایداری حرارتی الیاف لیگنوسلولزی را داشته باشد، می‌تواند به عنوان یک تیمار مطلوب برای ارتقاء خواص حرارتی الیاف مورد استفاده قرار بگیرد. از سویی دیگر انتظار بر این است که هرچه الیاف واجد مناطق کریستالینی بیش‌تر و نواحی آمورف کم‌تری باشند، تخریب حرارتی آن‌ها با سرعت کم‌تری انجام پذیرد.

شکل ۴ نشان‌دهنده نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی صورت گرفته بر روی الیاف پوست و ساقه کنف قبل و بعد از انجام تیمار شیمیایی است.



شکل ۴- آنالیز حرارتی الیاف پوست و ساقه کنف، قبل و بعد از تیمار شیمیایی.

نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی الیاف کنف در این پژوهش، نشان‌دهنده بروز افزایش در میزان پایداری حرارتی الیاف رنگ‌بری شده پوست و ساقه کنف در قیاس با الیاف تیمار نشده است. به این ترتیب که درجه حرارت تخریب الیاف تیمار نشده پوست و ساقه کنف به ترتیب ۳۱۳ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و درجه حرارت تخریب الیاف تیمار شده پوست و ساقه کنف به ترتیب ۳۴۸ و ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه و ثبت شد. در این زمینه باید دقت نمود که علت تخریب الیاف تیمار نشده پوست و ساقه کنف در درجه حرارت‌های پایین‌تر ناشی از وجود همی سلولزها و تخریب آنها در دماهایی ذکر شده است (یانگ و همکاران، ۲۰۰۷)، در حالی که تخریب الیاف رنگ‌بری شده پوست و ساقه کنف در دمای بالاتر ناشی از وجود نسبت بالای سلولز و تخریب آنها در درجه حرارت‌های بالاتر است. در عین حال بررسی نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی الیاف نشان‌دهنده پایداری بیشتر الیاف پوست در مقایسه با الیاف ساقه کنف است که این موضوع را می‌توان ناشی از وجود درصد بالاتر سلولز در الیاف پوست نسبت به الیاف ساقه دانست.

بنابراین افزایش پایداری حرارتی الیاف رنگ‌بری شده در مقایسه با الیاف تیمار نشده ناشی از افزایش درصد سلولز موجود در الیاف پس از استفاده از تیمارهای شیمیایی است. در این مورد باید توجه نمود که در طول انجام تیمارهای شیمیایی، خروج لیگنین و همی سلولز منجر به افزایش درصد

سلولز الیاف می‌شود و از آنجا که دمای تخریب حرارتی سلولز به مراتب بالاتر از لیگنین و همی سلولز قرار دارد (۳۲۰ درجه سانتی‌گراد)، به پیروی الیاف رنگ‌بری شده که در قیاس با الیاف تیمار نشده واجد درصد بیش‌تری از سلولز هستند، از پایداری حرارتی بالاتری برخوردار خواهند بود. اما از سویی دیگر باید توجه داشت که تیمارهای شیمیایی مانند هیدروکسید سدیم و نیز عملیات رنگ‌بری، باعث تخریب و تجزیه نواحی آمورف سلولز و افزایش مناطق کریستالینی می‌شود که در واقع نتیجه آن منجر به بهبود خواص حرارتی الیاف می‌شود (اواجی و شنکس، ۲۰۰۵).

در آخرین مرحله از فرآیند آنالیز حرارتی الیاف کنف، ضایعات باقی‌مانده از الیاف تیمار شده و تیمار نشده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان‌دهنده بالاتر بودن میزان ضایعات به‌دست آمده از آنالیز حرارتی برای الیاف تیمار نشده، در قیاس با الیاف خمیر رنگ‌بری شده بود. در این خصوص باید توجه نمود که بیش‌تر بودن میزان ضایعات باقی‌مانده از الیاف تیمار نشده ناشی از وجود مقادیر بیش‌تر خاکستر و لیگنین در این ضایعات در مقایسه با ضایعات الیاف تیمار شده است که این خود ناشی از سرعت بسیار کند تخریب حرارتی مواد استخراجی و لیگنین موجود در الیاف تیمار نشده است (بانگ و همکاران، ۲۰۰۷).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه خمیر سودا- آنتراکینون از پوست و ساقه کنف تهیه شد. خمیر به‌دست آمده تحت تأثیر رنگ‌بری سه‌مرحله‌ای که شامل مراحل DEpD قرار گرفت ساختار مورفولوژیکی الیاف خام و الیاف خمیر رنگ‌بری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (ESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از بررسی با میکروسکوپ الکترونی به‌خوبی نشان‌دهنده مقادیر بیش‌تر قطر الیاف تیمار نشده کنف در مقایسه با قطر الیاف تیمار شده است. نتایج نشان داد که سطح الیاف تیمار نشده پوست و ساقه کنف به‌وسیله برخی ترکیبات مانند لیگنین، همی سلولز و مواد استخراجی احاطه شده در حالی که سطح الیاف تیمار شده، صاف و عاری از این گونه ترکیبات است. آنالیز شیمیایی الیاف نشان داد که درصد سلولز الیاف خمیر رنگ‌بری شده افزایش می‌یابد. به‌علاوه، میزان سلولز و درصد بلورشدگی الیاف خام و الیاف خمیر رنگ‌بری شده پوست کنف بیش‌تر از میزان سلولز و درصد بلورشدگی الیاف ساقه آن است.

بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی الیاف می‌توان استنباط نمود که تیمارهای شیمیایی منجر به افزایش پایداری حرارتی الیاف شده و بر همین اساس مقاومت حرارتی الیاف رنگ‌بری شده پوست و ساقه کنف بیش از مقاومت حرارتی الیاف تیمار نشده است. به علاوه، نتایج آنالیز حرارتی مشخص کرد که درجه حرارت تخریب الیاف به دست آمده از پوست کنف، در هر دو حالت تیمار شده و تیمار نشده، در سطحی بالاتر از درجه حرارت تخریب الیاف ساقه کنف قرار دارد.

با بررسی تمامی نتایج به دست آمده از این پژوهش می‌توان این چنین نتیجه گرفت که الیاف پوست کنف در مقایسه با الیاف ساقه کنف (مخلوط الیاف پوست و مغز)، از خواص فیزیکی-حرارتی مطلوب‌تری برخوردار هستند. این پدیده نشان‌دهنده پتانسیل بالاتر الیاف پوست کنف برای بهبود خواص مکانیکی-حرارتی کمپوزیت‌های پلیمری است. این در حالی است که الیاف تیمار شده پوست و ساقه کنف در قیاس با الیاف تیمار نشده کنف، از پتانسیل به مراتب مطلوب‌تری برای تقویت خواص مکانیکی کمپوزیت‌های پلیمری برخوردارند.

منابع

1. Alemdar, A., and Sain, M. 2007. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-Wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.* 99: 6. 1664-1671.
2. Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., and Kellogg, D. 2002. Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2: 2. 331-349.
3. Hajaligol, M., Waymack, B., and Kellogg, D. 2001. Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials, *Fuel*, 80: 1799-1807.
4. Liu, W., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., and Misra, M. 2007. Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites, *Compos. Part B*. 38: 3. 352-359.
5. Mohanty, A.K., Misra, M., and Drzal, L.T. 2002. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, *J. Polym. Environ.* 10: 1-2. 19-26.
6. Mohd Edeerozey, A.M., Akil, H.M., Azhar, A.B., Zainal Ariffin, M.I. 2007. Chemical modification of kenaf fibers, *Mater. Lett.* 61: 2023-2025.
7. Nacos, M., Katapodis, P., Pappas, C., Daferera, D., Tarantilis, P.A., Christakopoulos, P., and Polissiou, M. 2006. Kenaf xylan-A source of biologically active acidic oligosaccharides, *Carbohydr. Polym.* 66: 1. 126-134.

8. Ochi, S. 2008. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites, *Mechanics Mater.* 40: 4-5. 446-452.
9. Oksman, K. 2000. Mechanical properties of natural fiber mat reinforced thermo-plastic, *Appl. Compos. Mater.* 7: 5-6. 403-414.
10. Ouajai, S., and Shanks, R.A. 2005. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polym. Degrad. Stab.* 89: 2. 327-335.
11. Segal, L., Creely, L., Martin, A.E., and Conrad, C.M. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer, *Textile. Res. J.* 29: 786-794.
12. Sgriccia, N., Hawley, M., and Misra, M. 2008. Characterization of natural fiber surfaces and natural fibre composites, *Compos. Part A.* 39: 10. 1632-1637.
13. Troedec, M., Sedan, D., Peyratout, C., Bonnet, J., Smith, A., Guinebretiere, R., Gloaguen, V., and Krausz, P. 2008. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers, *Compos. Part A.* 39: 3. 514-522.
14. Tserki, V., Zafeiropoulos, N.E., Simon, F., and Panayiotou, C. 2005. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibers, *Compos. Part A.* 36: 8. 1110-1118.
15. Wang, B., Sain, M., and Oksman, K. 2007. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale, *Appl. Compos Mater.* 14: 2. 89-103.
16. Wise, L.E., and Murphy, M. 1946. A chlorite holocellulose, Its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses, *Paper Trade J.* 122: 2. 35-43.
17. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., and Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86: 1781-1788.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 19 (3), 2012

http://jwfst.gau.ac.ir

Comparison between the Crystallinity, Thermal degradation, and Morphology of Kenaf Bast and Stalk NaOH-AQ pulp Fibers

A. Khazaeian¹, M. Jonoobi², *E. Afra³ and M. Ziaie⁴

¹Associate Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Ph.D. Student, Institute of Tropical Forestry and Forest Products, University Putra Malaysia, ³Assistant Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

⁴Ph.D. Student, Faculty of Forestry, University Putra Malaysia

Received: 2010/05/23; Accepted: 2011/01/02

Abstract

In this study, kenaf bast and stalk fibers properties studied to determined their potential in reinforcing of polymeric composite as well as their ability in cellulose extracting process to achieve interested applications such as producing micro and nano cellulose. Chemical pulps from kenaf bast and stem fibers were prepared using Soda-AQ process by using the 15% NaOH and 0.1% AQ. A three-stage bleaching procedure was carried out, including a DEpD stage for increasing the cellulose content in the produced pulp. The morphology of the obtained fibers were characterized by environmental scanning electron microscopy (ESEM). Microscopy studies revealed that the pulping and bleaching processes separated the fiber bundles to individual fibers, and caused a significant decrease in their diameter. The analysis of the chemical composition indicated an increase in the cellulose content after the chemical treatments. FTIR results also displayed that the chemical treatments could successfully be used to remove lignin and hemicellulose. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed that the thermal stability increased in the materials having undergone pulping and bleaching. The TGA results also demonstrated the higher resistance towards heat for both treated and untreated kenaf bast fibers compared to stem fibers. X-ray analyses pointed at a higher crystallinity for the chemically treated fibers, and the highest crystallinity was found for the treated kenaf bast fibers. Finally, it is found that one could be able to produce reinforcing fiber of this plant, considering in all cases kenaf stalk shoed better results comparing to the bast fiber.

Keywords: Kenaf bast, Soda-AQ, Bleaching, Crystallinity, Morphology

* Corresponding Author; Email: elyasafra@yahoo.com